

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation: **C08G 18/08, 18/10, 18/42**  
**C08G 18/79**

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 91/13923**

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum: **19. September 1991 (19.09.91)**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP91/00356**

(22) Internationales Anmeldedatum: **27. Februar 1991 (27.02.91)**

(30) Prioritätsdaten:  
**P 40 06 832.3**

**5. März 1990 (05.03.90)**

**DE**

(71) Anmelder: **DOBBELSTEIN, Hildgard (DE/DE); Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).**

(71) Anmelder: *für alle Bestimmungsstaaten außer US:* **BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster (DE).**

(72) Erfinder: und  
(72) Erfinder: *für die US:* **BALTUS, Wolfgang (DE/DE); Hauptstr. 22, D-4400 Münster (DE); BERG, Jan (DE/DE); Tempelweg 52, D-4400 Münster (DE).**

Verfälscht

*Mit internationalen Recherchenbericht.*

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING A MULTICOAT LACQUERING AND AQUEOUS LACQUER**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCICHTIGEN LACKIERUNG UND WASSERLÖSLICHES LACK**

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing multicoat lacquering the base lacquer of which contains crosslinked polymeric microparticles. To obtain this lacquering (A) a polyester polyol or a mixture of polyester polyols is reacted with a polyisocyanate or a mixture of polyisocyanates and (B) at least 25 % of the NCO groups are reacted and the reaction mixture obtained is dispersed in water.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Lackierungen, bei dem der Basislack vernetzte Polymermikropartikel enthält, die erhältlich sind, indem (A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

LEBENDIG ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AT	Osterreich	BS	Spanien	ML	Mal
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Marshall
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritania
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Verenigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HR	Kroatien	PL	Polen
CA	Kanada	HU	Ungarn	PT	Portugal
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	RO	Rumänien
CG	Kongo	JP	Japan	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Yugoslawien	LU	Luxemburg	TM	Tunesien
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Verenigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

1

5

# Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung und wässriger Lack

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

15

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

20

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

(3)

auf der so erhaltenen Basissschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

25

(4) die Basissschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

30

35

1

Die Erfindung betrifft auch einen wässrigen Lack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältlich vernetzte Polymermikroteilchen enthält und die Verwendung dieses Lackes zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlag zwischengrundsichten in Automobillackierungen.

5

Das oben beschriebene Verfahren kann insbesondere bei der Automobillackierung zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen des Basecoat-clearcoat Typs - insbesondere zur Herstellung von Metalleffektlackierungen - eingesetzt werden (vgl. z.B. DE-OS-36 06 512).

10

Bei der Herstellung der vernetzten Polymermikroteilchen nach dem in der DE-OS-36 06 512 offenbarten Verfahren werden in der Regel Dispersionen mit einem relativ hohen Koagulatanteil und einer unbefriedigenden Lagerstabilität erhalten. Ein weiterer Nachteil der in der DE-OS-36 06 512 offenbarten Polymermikroteilchen ist der, daß wässrige Metalleffektlacke, die diese Polymermikroteilchen enthalten, oft eine relativ starke Wasserstoffentwicklung zeigen.

15

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabstellung besteht darin, das im Oberbegriff des Hauptanspruchs beschriebene Verfahren zu verbessern.

20

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß bei dem im Oberbegriff beschriebenen Verfahren ein Basislack eingesetzt wird, der vernetzte Polymermikroteilchen enthält, die ernählich sind, indem

25

(A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und

30

35

1 (B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

5 Im ersten Schritt des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymermikroteilchen wird ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polysocyanat oder einem Gemisch aus Polysocyanaten so miteinander umgesetzt, daß mindestens 25 %, vorzugsweise 30 bis 60, besonders bevorzugt 35 bis 45 %, der im Reaktionsgemisch enthaltenen NCO-Gruppen umgesetzt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Vorpolymere werden anschließend in Wasser dispergiert, wo sie zu vernetzten Polymermikroteilchen ausreagieren.

15 Um vernetzte Polymermikroteilchen zu erhalten, muß die OH-Funktionalität zumindest eines Teils der Polyesterpolyolkomponente über 2 und/oder die NCO-Funktionalität zumindest eines Teils der Polysocyanatkomponente über 2 liegen.

20 Zweckmäßigerweise werden Polyesterpolyole bzw. Polyesterpolyolgemische mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,2 bis 2,6 und Polysocyanate bzw. Polysocyanatgemische mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 2,0 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,9 bis 3,1 eingesetzt.

30 Um stabile Polymermikroteilchendispersionen zu erhalten, muß zumindest ein Teil der Polyesterpolyolkomponenten und/oder zumindest ein Teil der Polysocyanatkomponente stabilisierende ionische und/oder nicht-ionische Gruppen enthalten. Die stabilisierenden Gruppen befinden sich vorzugsweise in der Polyesterpolyolkomponente. Als stabilisierende Gruppen werden vorzugsweise ionische, besonders bevorzugt anionische

1 Gruppen, wie z.B. Carboxylat-, Sulfonsäure- und Phosphatgruppen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Carboxylatgruppen als stabilisierende Gruppen eingesetzt. Als 5 Beispiel für nichtionische stabilisierende Gruppen werden Poly(oxalkylen)gruppen, wie z.B. Poly(oxethylen)-, Poly(oxpropylen)- und Poly(oxethylen-oxpropylen)-Gruppen genannt.

10 Die Ermittlung des für die Bildung einer stabilen Dispersion notwendigen Gehalts an stabilisierenden Gruppen ist mit Hilfe einfacher Rechenversuche möglich. Bei der bevorzugten Stabilisierung mittels Carboxylatgruppen sollten in einem Mol der Polyesterpolyolkomponente mindestens 0,3 Äquivalente 15 Carboxylatgruppen enthalten sein.

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von zur Salzbildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während der Dispergierung des in Stufe (A) entstandenen Reaktionsgemisches in dem wäßrigen Dispergiemedium.

25 Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.

30 Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, N,N-Dimethylethanolamin, Morpholin und dergleichen.

Im Gegensatz zur Lehre der DE-OS-36 06 512 ist es für die vorliegende Erfindung erfindungswesentlich, daß die Polyesterpolyolkomponente und die Polysocyanatkomponente vor der Dispergierung in Wasser einer Vorreaktion unterzogen 35 werden (vgl. Spalte 9, Zeilen 33 bis 38 der DE-OS 36 06 512).

1 Diese Vorreaktion zwischen der Polyesterpolyolkomponente und der Polysocyanatkomponente kann sowohl in Abwesenheit von Lösemitteln als auch in gegenüber NCO-Gruppen inerten Lösemitteln durchgeführt werden. Die Vorreaktion wird vorzugsweise bei 20 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 35°C in einem gegenüber NCO-Gruppen inerten wasserverdünbaren Lösemittel (z.B. Aceton oder Methyläthylketon) durchgeführt. Die Vorreaktion wird mindestens so weit geführt, bis 25 % der NCO Gruppen umgesetzt worden sind. Der NCO-Gruppengehalt des Reaktionsgemisches kann z.B. titrimetrisch mit Hilfe von Dibutylamin verfolgt werden. Die Vorreaktion wird zweckmäßigerweise so weit geführt, bis 30 bis 60, vorzugsweise 35 bis 45 % der NCO-Gruppen des Reaktionsgemisches umgesetzt worden sind.

15 Die Vorreaktion kann selbstverständlich mit für die Bildung von Urethanen gebräuchlichen Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzindlaurat, Triethylamin usw. katalysiert werden.

20 Das nach der Vorreaktion erhaltene Reaktionsgemisch wird in Wasser dispergiert. Das Wasser kann auch noch organische Lösemittel enthalten. Als Beispiele für Lösemittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

30 Nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in Wasser wird eine stabile wässrige Dispersion erhalten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es - im Unterschied zur Lehre der DE-OS-36 06 512 - nicht notwendig,

1 die - nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in Wasser - erhaltene Dispersion zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen zu erhitzen. Die daraus resultierenden Vorteile sind: niedrigerer Koagulatanteil, geringere Schaumbildung, erhöhte Dispersionsstabilität.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die - nach Überführung des in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsgemisches in Wasser - erhaltene Dispersion zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen unter zumindest teilweise Verzicht auf die vorgenannten Vorteile zu erhitzen.

Der Durchmesser der vernetzten Polymermikroteilchen sollte vorzugsweise unter einem Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 0,2 µm liegen. Die Größe der Teilchen wird u.a. bestimmt von der Viskosität der in Stufe (A) erhaltenen Reaktionsmischung, vom Gehalt an stabilisierenden Gruppen und von der Rührgeschwindigkeit beim Dispergieren. Viskositätserniedrigung, Erhöhung des Gehaltes an stabilisierenden Gruppen und Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führen zur Verkleinerung der Teilchen.

20 Wenn die Vorreaktion in Anwesenheit eines oder mehrerer organischer Lösemittel durchgeführt wurde ist es in vielen Fällen vorteilhaft, das oder die Lösemittel aus der wässrigen Dispersion ggf. im Vakuum destillativ abzutrennen.

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die in der Polymerchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

30 Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktandiole, wie z.B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan,

1 Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit, Me-  
soerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcitol,  
Hexantritol, (Poly)-Pentaerythritol usw.

5 Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Poly-  
carbonsäuren bestehen in erster Linie aus niedermolekularen  
Polycarbonensäuren oder ihren Anhydriden mit 2 - 18 Kohlen-  
stoffatomen im Molekül.

Di- und Tricarbonensäuren werden bevorzugt eingesetzt.

10 Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Acetalsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorphthalicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und Tri-  
15 mellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, eingesetzt werden.

Es können auch Polyesterpolyole eingesetzt werden, die durch Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.

20 Die Polyesterpolyole werden vorzugsweise so ausgewählt, daß sie für sich allein in Wasser stabil dispergiert werden können. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säurezahl, Molekulargewicht...) und deren Dispergierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und  
25 er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.

Es ist bevorzugt, Polyesterpolyole einzusetzen, die ein  
30 zahlenmittleres Molekulargewicht von 80 bis 2000, vorzugsweise 500 bis 1000, besonders bevorzugt 700 bis 800 aufweisen. Es können auch Mischungen aus Polyesterpolyolen und weiteren Verbindungen, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten (Polyetherpolyole, Polyamine...) eingesetzt werden.  
35

1 Unter Polycisocyanaten werden Verbindungen verstanden, die im  
statistischen Mittel mehr als eine NCO-Gruppe pro Molekül  
enthalten. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiiso-  
5 cyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat,  
Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Di-  
methylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylethylendiisocyanat,  
1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat,  
1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat,  
10 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat,  
2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat,  
1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat,  
1-Isocyanato-methyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan,  
15 Bis-(4-iso-cyanatocyclohexyl)-methan,  
Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan,  
4,4'-Disocyanatodiphenylether und 2,3 Bis-(8-isocyanat-  
ooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexan.

Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als  
Polycisocyanatkomponenten einzusetzen. Beispiele für geig-  
20 nete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polycisocyanaten,  
Polyether- und/oder Polyesterpolyolen sowie gegebenenfalls  
üblichen Kettenverlängerungsmitteln.

Bei der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise cyclo-  
aliphatische oder aliphatische Polycisocyanate, die gegeb-  
25 nenfalls dimerisiert oder trimerisiert sein können oder Mi-  
schungen aus solchen Polycisocyanaten eingesetzt. Besonders  
bevorzugt werden cycloaliphatische oder aliphatische Tri-  
isocyanate, insbesondere trimerisierte aliphatische Di-  
isocyanate eingesetzt.

30 Auf die oben beschriebene Art und Weise werden wäßrige Dis-  
persionen vernetzter Polymermikroteilchen erhalten, die  
einen niedrigen Koagulatanteil enthalten, eine befriedigende  
Lagerstabilität aufweisen und auf übliche Art und Weise in  
35 pigmentierte wäßrige Basislacke (vgl. z.B. DE-OS-35 45 618)  
zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen des base-

1 coat-clearcoat-Typs, insbesondere Metalleffektlackierungen  
eingearbeitet werden können. Diese Basislacke zeichnen sich  
durch hohe Lagerstabilität, hohe Gasunstabiltät und nied-  
5 rige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt aus und liefern  
Metalleffektlackierungen mit sehr gutem Metalleffekt.

10 Die in Rede stehenden Dispersionen vernetzter Polymermikro-  
teilchen können im Prinzip in jeden wäßrigen Lack eingear-  
beitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, den Fest-  
stoffgehalt der wäßrigen Lacke zu erhöhen, ohne daß gleich-  
zeitig eine starke Viskositätssteigerung eintritt. Werden die  
in Rede stehenden Dispersionen vernetzter Polymermikroteil-  
15 chen in wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder  
Steinschlagzwischenrundsichten in Automobillackierungen  
eingearbeitet, so werden vorteilhafterweise matte Filme er-  
halten. Wäßrige Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder  
Steinschlagzwischenrunden sind schon lange bekannt und wer-  
den beispielsweise in der DE-OS-38 05 629 beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymermikroteilchen werden  
in solchen Mengen in die wäßrigen Lacke eingearbeitet, daß  
die erwünschten Eigenschaften ein Optimum erreichen. Die da-  
zu notwendigen Optimierungsarbeiten gehören zu den Routine-  
25 arbeiten des Fachmanns. Basislacke enthalten üblicherweise  
10 bis 70, vorzugsweise 30 bis 40 Gewichtsprozent und wäßri-  
ge Lacke zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlag-  
zwischenrundsichten enthalten üblicherweise 5 bis 50,  
vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen  
30 vernetzten Polymermikroteilchen, wobei die Gewichtsprozent-  
angaben auf die im Lack enthaltene Gesamtmenge an Binde-  
mittel und Vernetzungsmittel bezogen sind.

Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen enthaltenden  
35 Lacke können auf alle Substrate, insbesondere Metalle, aber  
auch auf Holz, Kunststoff usw. durch Spritzen, Tauchen,  
Streichen oder Rakein, vorzugsweise durch Spritzen, appli-

1 zielt werden. Die die erfindungsgemäßen Polymermikroteilchen  
enthaltenden Basislacke können im Prinzip mit jedem Klar-  
lack, z.B. mit lösemittelhaltigen Klarlacken, wäßrigen Klar-  
5 lacken oder Pulverklarlacken überlackiert werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläu-  
tert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Ge-  
wichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes fest-  
10 gestellt wird.

15  
20

25

30

35

1  
Beispiele:

5 1. Herstellung von Polyesterpolyolen

1.1 Polyester 1

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Iso-  
10 phthalsäure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5  
präkondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3  
Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl  
von 57 umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem  
OH-Äquivalentgewicht von 286. Der Polyester wird 68 %ig in  
15 Methylcellosolve angelöst.

1.2 Polyester 2:

2870,1 Gew.-Teile Hexandiol-1,6 und 1076,0 Gew.-Teile Adip-  
20 säure werden bei 230°C bis zu einer Säurezahl von 5 prä-  
kondensiert. Anschließend wird bei 160°C mit 1485,3 Gew.-  
Teilen Trimellithsäureanhydrid bis zu einer Säurezahl von 66  
umgesetzt. Es resultiert ein Polyester mit einem OH-Äquiva-  
lentgewicht von 302. Der Polyester wird 75 %ig in Methyl-  
25 ethylketon angelöst.

2. Herstellung erfindungsgemäßer Polymermikroteilchen

2.1 Dispersion 1

30 407,0 Gew.-Teile Polyester 1 und 233,5 Gew.-Teile trimeri-  
siertes Hexamethylenisocyanat (Desmodur N 3390<sup>®</sup>) werden  
bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt und mit 168 Gew.-  
Teilen Methylcellosolve versetzt. Nach 1 h Rühren bei 30°C -  
35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas und ein NCO-  
Umsatz von 35 - 40 % erreicht. Zu der Reaktionsmischung wer-  
den innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile deionisiertes  
Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf werden 20,0

1 Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) inner- halb von 3  
Minuten zudosiert. Nach 2 Minuten Rühren werden 1300  
Gew.-Teile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Mi- nuten  
5 zugegossen. Die Dispergiertemperatur wird dabei bei 30°C  
gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren bei 30°C läßt sich ti-  
trimetrisch (Bestimmung nach DIN 53185) kein NCO mehr nach-  
weisen.

10 Die Dispersion wird über ein 31 /µm-Sieb filtriert.

Es resultiert eine milchige Dispersion, die in Tetrahydro-  
furan unlöslich ist.

15 Kenndaten:

Feststoffgehalt (1 h, 130°C): 22 Gew.-%  
pH: 7,8 - 8,05

Teilchengröße: 70 nm (Autosizer)

20 Koagulatgehalt: 0,001 Gew.-%, bezogen auf Gesamteinwaage

Viskosität: 0,0029 Pas

2.2 Dispersion 2

25 407,0 Gew.-Teile Polyester 2 und 233,7 Gew.-Teile trimeri-  
siertes Hexamethylenisocyanat (Desmodur N 3390<sup>®</sup>) werden  
bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Nach 0,5 h Rühren  
bei 30°C - 35°C ist eine Viskosität zwischen 3 und 4 dPas  
und ein NCO-Umsatz von 35-40 % erreicht. Zu der Reaktions-  
30 mischung werden innerhalb von 5 Minuten 500,0 Gew.-Teile de-  
ionisiertes Wasser zugegeben. Nach 2 Minuten Wasserzulauf  
werden 20,0 Gew.-Teile N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) inner-  
halb von 3 Minuten zudosiert. Danach wird 2 Minuten geführt  
und anschließend werden 500,0 Gew.-Teile deionisiertes Was-  
35 ser innerhalb von 30 Minuten zugegossen. Die Dispergiertem-  
peratur wird dabei bei 30°C gehalten. Nach 4 bis 5 h Rühren  
bei 30°C läßt sich titrimetrisch (nach DIN 53185) kein NCO  
mehr nachweisen.



1 Nach Filtration über ein 31  $\mu$ m-Sieb resultiert eine milchige Dispersion, die in Tetrahydrofuran unlöslich ist.

### 5 Kondaten

Feststoffgehalt (1 h 130°C): 35 Gew.-%  
pH: 7,95

Koagulat: 0,01 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

10 Teilchengröße: 68 nm (Autosizer)

Viskosität: 0,058 Pas

3. Einsatz der erfindungsgemäßen Polymereinknetelchen in einem wässrigen Basislack

- 15 25 Gew.-Teile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser) werden unter Rühren mit 27 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Dispersion 1 versetzt. Unter weiterem Rühren werden 5 Gew.-Teile eines Polyesterharzes (1), 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10 %ig in Wasser), 2 Gew.-Teile eines Melaminharzes (2), 5 Gew.-Teile einer handelsüblichen Aluminumpigmentpaste, 5 Gew.-Teile Butylglykol und 27,5 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Aufzeit von 25 s (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt.

25 In einem Vergleichsbeispiel werden die 25 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Dispersion 1 gegen 22,5 Gew.-Teilen einer unvernetzten Polyurethan-Dispersion (3) ausgetauscht.

30 Der erhaltene Basislack wird auf ein phosphatiertes Stahlblech aufgespritzt. Nach einer Abtrockenzeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur wird ein handelsüblicher 2-Komponentenklarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat aufgebracht und der so erhaltene Zweischichtüberzug im Umluftofen 30 Minuten bei 140°C eingebrannt.

1 (1) Wasserlöslicher Polyester aus 832 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 664 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 384 Gew.-Teilen Trimellithsäureanhydrid; hergestellt wie in Beispiel 1.1 beschrieben. Es wird mit 425 g Butanol verdünnt.

Säurezahl des Polyesters: 39

10 (2) Es wird ein handelsübliches, niedermolekulares, mit Methanol hochveretheretes Melamin-Formaldehydharz mit einem Festkörpergehalt von 70 % in Wasser eingesetzt.

15 (3) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes einer polymeren Fettsäure mit Isophthalsäure, Hexandiol-1,6, Dimethylolpropionsäure und Neopentylglykol, umgesetzt mit Isophorondiisocyanat in Methyläthylketon, Kettenverlängerer mit Trimethylolpropan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 27 Gew.-%ig in Wasser dispergiert.

### 20 Ergebnisse:

	Effekt 1)	DOI
25 Lack 1		
Dispersion 1	145	93
Lack 2		
Vergleichsbeispiel	125	90

30 1) Der Metalleffekt wird mit einem Goniophotometer ermittelt. Der angegebene Zahlenwert ist der Quotient aus der gemessenen Auflichtreflektivität  $R_A$  und Schräglichtreflektivität  $R_S$  multipliziert mit 100.

1  $R_A$  wird gemessen bei einer Beleuchtung unter  $45^\circ$  und Beobachtung unter  $-38^\circ$  mit Aperturwinkeln von  $0,25^\circ$ .

5  $R_g$  wird gemessen bei einer Beleuchtung unter  $70^\circ$  mit  $1^\circ$  Apertur und senkrechter Beobachtung mit  $2^\circ$  Apertur.

4. Einsatz von Dispersion 2 in einem wässrigen Lack zur Herstellung von Füllerschichten in Automobillackierungen

10 Aus folgenden Komponenten wird ein wässriger Lack hergestellt:

15	1. Netzmittel, handelsüblich	0,2 Gew.-Teile
	2. Dimethylethanolamin (DMA)	0,1 Gew.-Teile
	3. Butyldiglykol	2,5 Gew.-Teile
	4. Antiabsetzmittel (z.B. Additol XM 395 <sup>R</sup> )	3,4 Gew.-Teile
	5. Flammschutz	0,15 Gew.-Teile
20	6. Talkum	1,38 Gew.-Teile
	7. Titandioxid	11,75 Gew.-Teile
	8. Schwerspat	11,75 Gew.-Teile
	9. Melaminharz (Cymel 303 <sup>C</sup> )	2,55 Gew.-Teile

25	V1	V2	V3
	10. PUR-Dispersion (1) Gew.-Teile	42,1	24,5
30	11. Dispersion 2 Gew.-Teile	6,2	21,6
	12. Polyester (2) Gew.-Teile	10,7	12,1
35			

1 Die Komponenten 1 - 8 werden mit dem Polyester und 1/3 der Menge an Dispersion 2 gemischt und in einer Sandmühle gemahlen. Zum Mahlgut werden die Polyurethandispersion 10, der verbleibende Rest der Dispersion 2 und das Melaminharz zugegeben und ca. 30 Minuten dissolvirt. Der so erhaltene Lack wird mit Dimethylethanolamin auf einen pH von 7,7 und mit Wasser auf eine Viskosität von 25 s DIN 4 eingestellt.

10 Der Lack wird auf ein mit handelsüblicher Elektrotauchlackierung beschichtetes, phosphatiertes Stahlblech aufgespritzt und 20 Minuten bei 160°C im Umluftofen eingebrannt.

15 (1) Polyurethanharz auf Basis eines Kondensationsproduktes von Adipinsäure mit Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol, umgesetzt mit 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan in Methyläthylketon, Kettenverlängerer mit Trimethylolpropan, neutralisiert mit Dimethylethanolamin und 35 Gew.-%ig in Wasser dispergiert.

20 (2) Nach dem Verfahren wie bei Polyester 1 beschrieben werden Neopentylglykol, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Isophthalsäure (Molverhältnis 1,33 : 0,33 : 0,44) bei 200°C bis Säurezahl 18 präkondensiert und mit 0,33 Mol Trimellithsäureanhydrid bei 180°C bis zu einer Säurezahl von 58 umgesetzt. Der Polyester wurde 85 %ig in Butylglykol angelöst und mit Dimethylethanolamin 80 %ig neutralisiert. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 60 % eingestellt.

35

1 Ergebnisse:

Ansatz	V1			V2			V3		
60°-Glanz			34			24			76
Festkörper (25° DIN 4)			49			52			45

5. Vergleichsbeispiele (es wird nach Lehre der DE-OS-3 606 512 verfahren).

20 5.1 Vergleichsdispersion 1

407,0 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Teilen trimmerisiertem Hexamethylendiiisocyanat (Desmodur N 3390) und 168 Gew.-Teilen Methyläthylketon versetzt und nach Neutralisation mit 20 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin in 1800 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser dispergiert. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion ca. 3 h bei 90°C gehalten. Dabei wird das Methyläthylketon abdestilliert. Während der Reaktion wird starkes Schäumen beobachtet. Die erhaltene Dispersion ist nicht stabil.

35

# 5.2 Vergleichsdispersion 2

407 Gew.-Teile Polyester 1 werden mit 233,5 Gew.-Teilen Desmodur N 3390 gemäß Beispiel 5.1 umgesetzt. Dabei wird die Reaktionstemperatur bei 40°C gehalten. Es wird starkes Schäumen beobachtet.

Feststoffgehalt (1 h 130°C): 20,3 Gew.-%  
Kasulatgehalt: 3,9 Gew.-%, bezogen auf Gesamtauswaage

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhältlich vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basissschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basissschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die im Basislack enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem

(A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und

(B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

1 2. Wäßriger Lack, der aus Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten erhaltliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen erhaltlich sind, indem

(A) ein Polyesterpolyol oder ein Gemisch aus Polyesterpolyolen mit einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten umgesetzt wird und

(B) nachdem mindestens 25 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind, das so erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird.

15 3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyesterpolyol ein carboxylgruppenhaltiges Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 1500 eingesetzt wird.

20 4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein cycloaliphatisches und/oder aliphatisches Polyisocyanat eingesetzt wird.

25 5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (A) in einem gegenüber NCO-Gruppen inerten, wasserverdünnbaren organischen Lösemittel durchgeführt wird.

30 6. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Reaktionsgemisch in einer solchen Menge Wasser dispergiert wird, daß die erhaltene Dispersion einen Feststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% aufweist.

35

1 7. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (A) erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser dispergiert wird, sobald 30 bis 5 60 % der NCO-Gruppen umgesetzt worden sind.

10 8. Verwendung eines wäßrigen Lackes nach einem der Ansprüche 2 bis 7 zur Herstellung von Füller- und/oder Steinschlagzwischengrundschichten in Automobillackierungen.

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 91/00358

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (of several classification symbols apply, indicate all)  
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 G 18/08; C 08 G 18/10; C 08 G 18/42; C 08 G 18/79

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched?

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 G; C 09 D

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT \*

Category 1 Citation of Document, 1, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1, 2

Relevant to Claim No. 1, 2

A EP, A, 0355433 (BASF) 28 February 1990, see page 5, line 44 - page 6, line 51; claim 1

A EP, A, 0000171 (BAYER) 10 January 1979, see page 12, line 1 - page 20, line 20; claims 1-4

A EP, A, 0234361 (BASF) 2 September 1987, see page 15, line 1 - page 23, line 23; claims 1-9 & DE, A, 3606612 (cited in the application)

A WO, A, 8703829 (BASF) 2 July 1987, see claims 1, 2 & DE, A, 3545618 (cited in the application)

\* Special categories of cited documents, 1, 2  
"A" document defining the general state of the art which is not  
"B" earlier document but published on or after the international  
filing date  
"U" document which may throw doubts on priority claim(s) or  
citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or  
other means  
"P" document published prior to the international filing date but  
later than the priority date(s)  
"X" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

Date of Mailing of this International Search Report

14 May 1991 (14.05.91)

21 June 1991 (21.06.91)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

European Patent Office

Form PCT/ISA/Rev (second sheet) (January 1989)

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 14/05/91

PCT/EP 91/00358  
SA 44842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A-0355433	28-02-90	DE-A- 3825278 AU-A- 4041989 WO-A- 9001041 EP-A- 0397806	01-02-90 19-02-90 08-02-90 22-11-90
EP-A-0000171	10-01-79	DE-A- 2729245 CA-A- 1094737 US-A- 4172191	11-01-79 27-01-81 23-10-79
EP-A-0234361	02-09-87	DE-A- 3606512 WO-A- 8705305 EP-A- 0294376 JP-T- 1501869 US-A- 4945128	03-09-87 11-09-87 14-12-88 29-06-89 31-07-90
WO-A-8703829	02-07-87	DE-A- 3545618 AU-B- 600254 AU-A- 6842787 EP-A-B 0228003 EP-A- 0279813 US-A- 4914148	25-06-87 09-08-90 15-07-87 08-07-87 31-08-88 03-04-90

EPO FORM P479

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 91/00338

1. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben)  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der JNC  
 Int. Kl. 5 C08G18/08 ; C08G18/10 ; C08G18/42 ; C08G18/79

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Klassifizierungssystem	Rechenbarer Mindestpflicht	Klassifizierungssymbole
Int. Kl. 5	C08G ; C09D	

Rechenbare nicht zum Mindestpflicht gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter der nachstehenden Spalte eingetragen sind

## III. BENSCHLÄSSE VERÖFFENTLICHUNGEN

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>1</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teilzahl	Ben. Anspruch Nr. 10
EP, A, 0355433 (BASF) 28 Februar 1990 stehe Seite 5, Zeile 44 - Seite 6, Zeile 51; Anspruch 1		1
EP, A, 0000171 (BAYER) 10 Januar 1979 stehe Seite 12, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 20; Ansprüche 1-4		1
EP, A, 0234361 (BASF) 02 September 1987 stehe Seite 15, Zeile 1 - Seite 23, Zeile 23; & DE, A, 3506512 (in der Anmeldung erwähnt)		1-8
WO, A, 8703829 (BASF) 02 Juli 1987 stehe Ansprüche 1, 2 & DE, A, 3545618 (in der Anmeldung erwähnt)		1-8

sonstige Kategorien von ausgedehnten Veröffentlichungen 10 :

- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik darstellt, aber nicht als besonders bevorzugt bezeichnet ist
- Veröffentlichung, die jedoch erst am oder nach dem internationalen Datum der Anmeldung veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die in einem Prioritätsanspruch enthalten ist, aber nicht als Prioritätsanspruch bezeichnet ist
- Veröffentlichung, die in einem Prioritätsanspruch enthalten ist, aber nicht als Prioritätsanspruch bezeichnet ist
- Veröffentlichung, die sich auf eine andere Erfindung bezieht, die in der Anmeldung erwähnt ist
- Veröffentlichung, die von dem internationalen Anmeldungsdatum an im nachfolgenden Prioritätsanspruch veröffentlicht worden ist

## IV. BEZUGSVERHÄLTNISSE

Abchluss der internationalen Recherche	Abschluss der internationalen Rechercheinreichweite
14. Mai 1991	21.06.91
Europäisches Patentamt	Unterstützt das technologische Bedürfnis
ISA/IO (Bul. 3) Januar 1991	BOURDONJE A.F.

## ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP 91/00338  
 SA 44842

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen internationalen Recherchenbericht angeführten Patente angegeben.  
 Die Angaben über die Patentfamilien sind entnommen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 14/05/91.  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterstützung und ersetzen nicht die Originalangaben.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0355433	28-02-90	DE-A- 3825278 AU-A- 4041989 WO-A- 9001041 EP-A- 0397806	01-02-90 19-02-90 08-02-90 22-11-90
EP-A-0000171	10-01-79	DE-A- 2729245 CA-A- 1094737 US-A- 4172191	11-01-79 27-01-81 23-10-79
EP-A-0234361	02-09-87	DE-A- 3606512 WO-A- 8705305 EP-A- 0294376 JP-T- 1501869 US-A- 4945128	03-09-87 11-09-87 14-12-88 29-06-89 31-07-90
WO-A-8703829	02-07-87	DE-A- 3545618 AU-B- 600254 AU-A- 6842787 EP-A- 0228003 EP-A- 0279813 US-A- 4914148	25-06-87 09-08-90 15-07-87 08-07-87 31-08-88 03-04-90